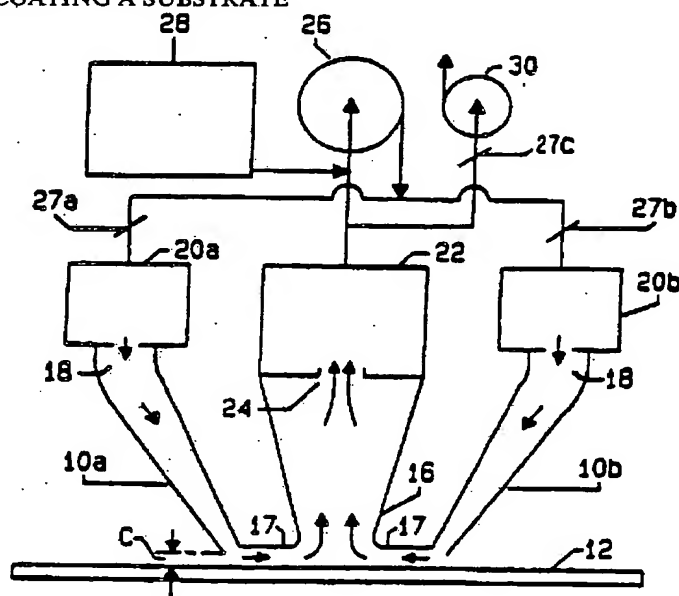




INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁴ : C03C 17/00, C23C 16/54	A1	(11) International Publication Number: WO 89/ 00549 (43) International Publication Date: 26 January 1989 (26.01.89)
(21) International Application Number: PCT/US88/01792 (22) International Filing Date: 17 May 1988 (17.05.88) (31) Priority Application Number: 071,501 (32) Priority Date: 9 July 1987 (09.07.87) (33) Priority Country: US (71) Applicant: M & T CHEMICALS, INC. [US/US]; One Woodbridge Center, Woodbridge, NJ 07095 (US). (72) Inventor: LINDNER, Georg, Heinrich ; Haydnlaan 10, NL-4384 KV Vlissingen (US). (74) Agent: MELLER, Michael, N.; P.O. Box 2198, Grand Central Station, New York, NY 10063 (US).		(81) Designated States: AT (European patent), AU, BE (European patent), CH (European patent), DE (European patent), FI, FR (European patent), GB (European patent), IT (European patent), JP, KR, LU (European patent), NL (European patent), SE (European patent). Published <i>With international search report.</i>

(54) Title: APPARATUS FOR COATING A SUBSTRATE**(57) Abstract**

A coating applicator is provided for depositing a film on a surface of glass (12) and other substrates by chemical vapor deposition. The applicator includes a pair of opposing coating nozzles (10a and 10b) for applying a vaporized coating chemical reactant in a carrier gas to the surface at such a concentration and velocity that coating of the surface is achieved under substantially reaction rate controlled conditions. Each coating nozzle (10a and 10b) is positioned adjacent the surface (12) with a small clearance (C) therebetween which is open to the outside atmosphere. The opposing coating nozzles are directed toward each other at a selected angle with respect to a normal to the surface (12) of the substrate. The angle and the clearance provide a condition where there is substantially no intermixing of coating vapors with the outside atmosphere.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-110994

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)11月29日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/44		D		
C 0 3 C 17/245		Z		
C 2 3 C 16/54				

請求項の数16(全 15 頁)

(21) 出願番号	特願昭63-504960	(71) 出願人	999999999 エルフ アトケム ノース アメリカ イ ンコーポレイテッド アメリカ合衆国、19102 ペンシルヴァニ ア、パークウェイ 3
(86) (22) 出願日	昭和63年(1988) 5月17日	(72) 発明者	リンドナー、ゲオルク ハイน์リッヒ オランダ国、4384 カー ヴェ フリシン ゲン ハイドンラーン 10
(65) 公表番号	特表平3-503067	(74) 代理人	弁理士 佐々木 宗治 (外2名)
(43) 公表日	平成3年(1991) 7月11日		
(86) 国際出願番号	P C T / U S 8 8 / 0 1 7 9 2		
(87) 国際公開番号	W O 8 9 / 0 0 5 4 9		
(87) 国際公開日	平成1年(1989) 1月26日		
(31) 優先権主張番号	7 1 5 0 1		
(32) 優先日	1987年 7月 9日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
		審査官 奥井 正樹	

(54) 【発明の名称】 基板コーティング装置および方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】デポジション温度に維持されている基板の表面上に膜をデポジットする装置であって、該基板の表面に隣接配置されてコーティング化学物質をコーティングするためのコーティングノズル手段と排気物質を除去するための排気手段とを備えたものにおいて、

(a) 前記コーティングノズル手段は、基板表面への法線に対して30度と70度との間の角度で互に向き合うよう方向づけられた一対のコーティングノズルであり、

(b) 前記排気手段は基板表面に密接に隣接して並置されており、

(c) 気化コーティング化学物質とキャリアガスを実質的同一速度で前記各ノズルに供給するために、制御手段を有する少なくとも1つの再循環ブロウを含んでおり、且つ、前記一対のコーティングノズルの間に配置されて

そこからガスを再循環させるためのダクトを含んでなる再循環手段をさらに備えた基板コーティング装置。

【請求項2】前記基板の前記表面との間に高さ調節手段によりその高さを調節されるクリアランスを設けて該表面に隣接配置された一対の排気スロットをさらに含んでなる、外部排気手段を備えた請求項1記載の基板コーティング装置。

【請求項3】前記供給ノズル手段が、圧力下でコーティング化学物質とキャリアガスを前記再循環ブロウから前記コーティングノズル手段へ供給するためのヘッダ手段を含み、該ヘッダ手段が、前記コーティング化学物質を前記コーティングノズル手段に均等に分布するために前記ヘッダ手段の長さ方向に沿って離間配置された複数個の孔15を含んでなる請求項1記載の基板コーティング装置。

【請求項4】前記各コーティングノズルの前記選択された角度を調節するための角度調節手段であって、前記各コーティングノズルを前記装置のフレームに枢動可能に装着するための枢動手段と、前記枢動手段を中心として前記各コーティングノズルを枢動させて前記基板の前記表面への法線に対する前記各コーティングノズルの角度を変化させる調節手段とを含んでなる角度調節手段をさらに備えている請求項1記載の基板コーティング装置。

【請求項5】前記各コーティングノズルと前記再循環手段の間で前記基板の前記表面の上方に配置された実質的に平坦なプレートであり、前記表面に実質的に平行に配置されており、中空の半円筒状構成をするプレート手段をさらに含んでなる請求項1記載の基板コーティング装置。

【請求項6】前記コーティングノズル手段を包囲するジャケット手段と、該手段の壁を所望の温度に維持するために循環流体を収容する再循環手段とをさらに備えている請求項1記載の基板コーティング装置。

【請求項7】前記コーティングノズル手段に付加的にコーティング化学物質を供給するための補充手段をさらに備えている請求項1記載の基板コーティング装置。

【請求項8】上昇温度下でガラス基板上に金属含有コーティングを形成する方法であって、基板への乱流中で分解される気相コーティング化学物質をコーティングノズル手段を介して該基板の表面へデポジットする工程と、前記コーティングノズルに隣接して設けた排気手段内を負圧に維持することによって排気物質を除去する工程とを含むものにおいて、

a) 前記コーティング化学物質は、30度～70度の間の角度での2つの対向する流れの中で、前記コーティング化学物質の分解反応によって制御される速度で前記基板上にデポジションを形成する濃度で、前記基板に供給されること、

b) 前記排気物質は、排気産物と外部雰囲気との間に実質的な相互混合なく除去されること、および

c) 前記キャリアガスが空気であること
を特徴とする基板コーティング方法。

【請求項9】前記金属含有膜が酸化錫のような金属酸化物である請求項8記載の基板コーティング方法。

【請求項10】前記コーティング化学物質がドーパント先行核を含み、前記膜が低抵抗コーティングである請求項8記載の基板コーティング方法。

【請求項11】前記化学反応物が有機錫化合物である請求項8記載の基板コーティング方法。

【請求項12】d) 気化した化学反応物とキャリアガスとを再循環させる工程、
をさらに含む請求項8記載の基板コーティング方法。

【請求項13】前記膜のデポジションが少なくとも1000 Å/secの速度で行なわれる請求項8記載の基板コーティング方法。

【請求項14】デポジション温度が少なくとも500°Cである請求項8記載の基板コーティング方法。

【請求項15】前記対向する流れが実質的に等しい化学物質濃度を有し、実質的に等しい速度で前記表面にコーティングされる請求項8記載の基板コーティング方法。

【請求項16】前記コーティング化学物質が水を含む請求項10記載の基板コーティング方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は平坦なガラス基板のような基板上に化学的蒸着コーティングを施す装置、特に効果的かつ経済的方法で、有利な諸特性を有する金属を含有しフィルム状のものを形成するのに適した装置に関する。

熱的、光学的、かつ/または電氣的諸特性を変化させる目的で平坦なガラス基板上に均一なコーティングを施すことの願わしさが永らく認められてきた。このコーティングは一般に金属、あるいは金属酸化物、特に酸化錫を含む。この方法では、新たに形成した熱いガラスリボンが、平坦ガラス形成部から除冷部へと移行し、そこでその表面上にコーティングがデポジットされる。コーティングアプリータは一般的に一個あるいはそれ以上のノズルを有していて、該ノズルはキャリアガス内のコーティング化学反応物のスプレイをガラスリボンの露出面に向ける。その後、反応副産物および不使用コーティング組成が排気ダクトによって除去される。

化学蒸着(CVD)法においては、平坦ガラス基板に、

(1) 均一で、(2) 曇りがなく、(3) 電気抵抗が低いコーティングが、(4) 比較的短いデポジション時間で施されることが望ましい。

これらの要求はそれぞれ個々に満たすことができるが、その全てを同時に満たすことは極めて困難である。例えば、基板の温度が高いとデポジション時間が短くなる。ドーパント先行核を含むコーティング化学物質の場合、基板の温度が高いというより低い電気抵抗の膜を生じる。さらにまた、デポジション温度が高いと、形成したコーティングに曇りを増加させる。同様に、曇りのない膜は、基板の温度が低く、かつコーティングガス内の水蒸気含有率が低い場合に達成可能であるが、デポジション速度が遅くかつ電氣的諸特性がより悪くなるという犠牲を伴う。均一コーティングには、ガラス基板の表面上の各点において、均一の気化速度での実質的にコーティング化学組成の均一なコーティングが要求されるが、これは公知のノズル装置では達成することが困難である。つまり、従来のCVDシステムは、これらの膜の品質とプロセスのパラメータの一つあるいはそれ以上に関して欠点を有していることが見出される。

さらにまた、従来例のシステムにおいては、使用済みのガスを除去するためにより大量の排気が一般的に必要とされる。そのような大量の排気は、外部のガス、例えば空気をコーティング領域に引入れやすく、コーティング蒸気の濃度を稀薄化する。他方、少量の排気システムで

はコーティング領域からのコーティングガスの漏洩を許し、外部雰囲気との混合が生じる。何れの場合も、ガラス基板と接触する稀薄化された蒸気が許容不能な曇りを有する膜を生じる。さらにまた、大量の排気はコーティング材料の使用効率を低下させ、排気ガスからのコーティング材料の回収コストを増加させる。

これら従来のCVDシステムの多くは、基板の表面に隣接して配置された1個またはそれ以上のノズルを使用するが、このノズルと基板との間および排気口と基板の間にはクリアランスが設けられている。例えば米国特許第4,123,244号とEP-A-1第70216号に示されているように、これらの開放システムでは外気が引込まれコーティング蒸気と混合させて曇りを生じる。

さらにまた、従来のCVDシステムでは、コーティングガス速度、化学物質の濃度および化学物質の消耗と、ノズルのスリット幅との仮定関係が、決して満足なコーティングアプリケーションを提供しなかった。特に、そのような関係がさらに狭いノズルスリット幅を有するノズルアプリケーションを必要とし、それは膜の均一性に極端な問題を生じ、ノズルの目づまりを生じた。そのみでなく、そのようなシステムは大量の化学反応物を消費して不経済な過程を生じた。他方で、低いガス速度あるいは低い化学物質濃度を用いるシステムでは、主として基板へのそして基板からの化学物質の拡散によって制御される速さでデポジションが行なわれやすく、粗い表面と曇り特性を有するコーティングを生じる。

従って、本発明の目的は、均一で曇りがなく、かつ電気抵抗の低い有利な膜を平坦ガラス基板上に高デポジション速度でデPOSITするための、改良されたCVD方法、装置およびシステムを提供することである。

別の目的は、高濃度のコーティング化学物質を、比較的高い噴出速度で平坦なガラス基板に施すコーティングアプリケーションを提供することである。

本発明のさらに別の目的は、平坦ガラス基板を少し冷却しながらCVD法によって基板上にコーティングを施す方法、および気化させた化学物質およびキャリアガスを少し外気と混合させながらあるいは外気と混合させずに平坦ガラス基板上にコーティングを施す方法ならびに装置を提供することである。

本発明の特徴は、コーティング化学物質蒸気を外部雰囲気と実質的に混合させず、反応速度制御条件下で、移動しつつあるフロートガラスリボン上に、可視反射的なあるいは赤外線反射的な膜を化学蒸着するための改良されたCVD方法、装置ならびにシステムの提供にある。

これらの、そして他の本発明の特徴および利点は、それについての以下の記述を、添付図面と関連して読むことによって容易に明らかとなるであろう。その添付図面において、

第1図は、平坦ガラス基板に垂直な方向にクリアランスCの距離のところに配置されたノズルの概略図で、そこ

での問題点を説明するための図である。

第2図は、平坦ガラス基板への法線に対して大きい角度をもって配置されたノズルの概略図で、外気とコーティング化学物質との混合問題を説明するための図である。

第3図は、平坦ガラス基板への法線に対して適当な角度をもって配置されたノズルの概略図であって、そこではガス混合は実質的にゼロである。

第4図は、第3図のノズル配置の動作曲線であって、実質的にゼロの空気混合条件下で、種々の角度におけるクリアランスCと噴出速度との関係を示す図である。

第5図は、ノズル開口部の最上点から上方に高さDのところに於いて基板の表面に平行な頂部板を備えた、制限されたコーティングノズルの横断面図である。

第6図は、第4図に類似するグラフ図であって、第5図のノズル装置においてD=0であり、空気混合が実質的にゼロの条件を示している。

第7図は、第6図に類似するグラフ図であって、クリアランスCの値がより大きい場合で、空気混合が実質的にゼロである第2の条件を示している。

第8図は、第6図に類似するグラフ図であって、D=12mmの場合である。

第9図は、本発明の一実施例によりコーティングアプリケーションの概略図であって、そこでは排気は再循環流から引出される。

第10図は、気化化学反応物供給システムをより詳しく示す概略図である。第11図は、第9図と一致するコーティングアプリケーションの図であって、再循環ブロウシステムの一実施例を示している。

第12図は、第11図の12-12線に沿って見たコーティングアプリケーションを示す図である。

第13図は、排気ダクトに隣接するコーティング領域にガイド手段を設けた本発明のコーティングアプリケーションの部分を示す。

第14図は、第13図の装置におけるガイド手段の別の形状を示す。

第15図は、第9図の図示のコーティングアプリケーションと同様なものを平坦ガラス基板の移動方向に平行な方向で示した横断面図である。

第16図は、第15図のコーティングアプリケーションを16-16線に沿って平坦ガラス基板の移動方向と垂直な方向で示した横断面図である。

第17図は、本発明の別の実施例によるコーティングアプリケーションがあつて、排気がノズルを再循環システムの外の点から引出されるようにしたものの概略図である。

第18図は、第17図のコーティングアプリケーションであつて、兵站ガラス基板の移動方向に沿って示した横断面図である。

第19図は、第18図のコーティングアプリケーションの別の実施例の横断面図である。

本発明は、基板、特に移動するフロートガラスリボンの

ような平坦なガラス基板の表面上に金属含有膜を化学蒸着させるためのコーティングアプリケーションシステムおよびその膜のデポジション方法を提供する。本発明のコーティングアプリケーションは、キャリアガス内の気化コーティング化学物質を、実質的に反応速度制御条件下でデポジションを行なうように、高い噴出速度と高い化学物質濃度で、上記のような基板にコーティングするためのノズル手段を含んでいる。このノズル手段は基板の表面に隣接配置された一対の対向ノズルを含み、これらノズルは該表面への法線に対してある選択された角度をもって互いに向き合うよう方向づけられていて、該表面との間には外部雰囲気に対して開放されたクリアランスが存在するがコーティングガスと外部雰囲気との実質的な相互混合はない。装置はさらに一種類またはそれ以上の気化コーティング化学物質とキャリアガスとを、各ノズルに同じまたは別の化学物質がそれぞれ供給されるようにノズル手段に供給する供給手段と、排気物質を除去するための排気手段とを含んでいる。所望の高ガス速度および高化学物質濃度での動作を容易ならしめるために、システムは、好ましくは、システム内のガスをノズル手段に循環させる。

反応速度制御条件は、比較的高い速度と高いコーティング物質濃度下で、かつ高い基板温度下で達成される。そのような反応速度制御条件下では、噴出速度や化学物質濃度における小さい変化はデポジション速度には少ししかあるいは少しも影響を与えない。この方法は、反応速度が、何れも制御困難なパラメータである化学物質濃度に近似的に比例しかつガス速度に大きく影響される拡散速度制御方法に比べて決定的に有利である。本発明においては、勿論、デポジション速度は反応速度制御条件下でデポジション温度における変化の影響を受ける。従って、膜表面の膜厚にバラツキが生じないように、基板の表面上の各点において表面温度を実質的に一定に保たねばならない。

通常、ガラス上へのCVD法においては、ガラスの表面は約550°Cと700°Cとの間で実質的に一定な温度に保たれる。これらの温度では、1000Å/secより高いデポジション速度で、曇りのない、均一な、電気的導体膜をデポジットすることができる。この膜は、実質的にコーティング化学物質と外気との相互混合のない状態で、高い噴出速度と高い化学物質濃度を用いて形成される。

以下に詳細に記載するように、本発明の装置は、反応速度制御条件下での効率的なCVD方法において、上記のような所望の高速、高化学物質濃度の使用が可能である。全ての特徴において、本発明の完全に理解されるように、従来のノズルコーティングシステムに関連する問題点を第1図および第2図によって説明する。第1図において、ブリナム11中のコーティング噴出ノズル10は、基板表面12との間にクリアランスCを介在させて該表面12へ実質的に垂直に向けられている。このようなノズルア

プリケータにおいて、気化コーティング化学物質を含有するキャリアガスが、コーティング領域の両側から外部のガスAの侵入を許しながら、基板表面上で反対方向に均一に排気される（EXH）。

同様に、第2図において概略的に示すように、コーティング噴出ノズル10は基板表面12への法線14に対して大きい角度 α で方位づけられている。この配置は、コーティングガスが実質的に全部コーティング領域から一方向に漏洩することを許す。この場合、かなりの外気Aがノズルと基板の間に吸引されてコーティングガスと混合しそれを稀釈する。

他方、本発明によれば、第3図に示すように、ノズルを介してのガスの所定の噴出速度と選択されたクリアランスCについて適当なノズル角度 α を画定することによって、外気との混合が実質的に減少されることが判明した。

しかし、ノズルがコーティング領域の一方側へのみ向けられていてコーティング装置の同じ側から排気ダクトが消費ガスを引出すようにした第3図のノズル配置においては、システムに入ってくる外部ガスの量は排気量にのみ依存することになり極めて制御困難である。コーティング化学物質と外部空気との相互混合を防止するために適当なノズル角度 α 、噴出速度、およびクリアランスCの値は、第3図図示のフリーノズル実施例のためには、第4図のグラフで表される。第4図の曲線上の各点は外部ガスのコーティング領域への流入、あるいはコーティング化学物質とキャリアガスの外部雰囲気への漏洩が実質的にない状態を表している。これらのガスの移動は、コーティング領域のすぐ外で始まり基板に垂直に出る小さな煙の円錐柱を用いて観察された。コーティング化学物質とキャリアガスが外部雰囲気と実質的に相互混合しないための上記各値の一例は、ノズル角度60度、噴出速度が10m/sec、クリアランスが12mmである。

第5図は、閉じられたノズルの横断面図であって、このノズルは、トッププレート13を有し、このトッププレート13はノズル10の出口側に位置し、かつ基板の表面に平行に位置してノズルの出口の最上点10aの上方に距離Dだけ離間されている。このトッププレート13の存在は、ガスの相互混合をゼロにするための条件としての適当なノズル角度を決定するためのファクタである。具体的に言えば、ノズル装置の一部としてこのようなトッププレートが存在することで、そのようなプレート素子を有しないノズルと同様なガス巻込みをゼロとする所望の条件が比較的小さいノズル角度によって提供される。D=0mmの場合の、これらの関係は第6図および第7図に示されている。

さらにまた、D=0で、かつそのようなより小さいノズル角度のとき、外部空気の巻込みをゼロにする条件として2つのクリアランス値が存在する。第1のクリアランス値は第6図に示されているようにC=0~6mmの範囲

にあり、第2のクリアランス値は第8図に示されているように10~25mmの範囲内にある。従って、もしクリアランス距離Cがゼロより大きくなると、噴出流からの外方へのガスの流出が生じるが、それは第1のクリアランス値でゼロとなって空気の噴出流への流入が生じ、次に第2のクリアランス値で空気の内方流入がゼロとなる。しかし、約45度より大きいノズル角度に対しては、第2のゼロ巻き込み値が存在しない。クリアランスCの距離をさらに増加すると、ノズル角度が約40度より小さい場合に空気流は外方に向き、ノズル角度が約40度と45度の間にあるときに内方に向く。

Dの値が12mmのとき、第5図のノズル噴出流は第3図のフリーノズルシステムのように動作する。この効果は第8図に示されている。従って、Dの値をノズルスリット幅Wの約5倍に増加すると、トッププレート13の存在は、選択されたノズル角度に対して顕著な効果を有しない。

上記のような考察に鑑み、出願人はここに第9図で概略的に示すようなコーティングアプリケーションを提供した。第9図のコーティングアプリケーションは、気化コーティング化学物質とキャリアガスとを基板12に供給するためのノズル10aと10bを含む。これらのノズルは互いに向き合うように配置され、それぞれ基板12への法線に対して約30~70度の角度で方向づけられている。ノズル10aと10bとは、基板12からクリアランスCだけ離間され、このクリアランスCはできるだけ小さくすることが好ましい。特に、ノズル角度とクリアランスCと噴出速度とは、上記したように、実質的にガスの相互混合をゼロにする条件に対応するように選択される。このような配置で、コーティング領域の内部および外部の両方におけるコーティングガスの外部ガスによる希釈が回避されあるいは最小化される。

さらに、第9図のコーティングアプリケーションにおいては、コーティングガスを再循環するための内部再循環ダクト16がノズル10aと10bとの間に設けられている。ノズル10aと10bとにおける反対方向の噴出速度を平衡させることができるように、弁27aと27bとがノズルヘッド20aと20bの上流で再循環ラインに配置される。これによって、外部雰囲気への再循環ガスの漏洩は実質的にゼロとなる。さらにまた、消耗したコーティングガス流を除去するために、排気孔44(第12図参照)がアプリケーションの全幅にわたって均等に設けられている。

好ましくは、各ノズル10aと10bとは、コーティングを施すべき平坦ガラス基板の幅と実質的に等しい長さをガラス基板の移動方向に垂直な方向に有している。この幅は数メートルまで広がる可能性がある。この観点から、循環コーティングガスは、各ノズルの全長にわたって実質的に均等に分割される。例えば、第9図に示すように、気化コーティング化学物質をノズル10aと10bとに供給するために、一連の孔18がノズルヘッド20aと20bの全長にわ

たって均等に離間配設される。

同様に、再循環ダクト16もまた、コーティングを施すべき平坦ガラス基板の幅に実質的に等しい長さを有するよう延在している。従って、再循環ヘッド22は、その全長にわたって均等に分割された孔24を備えている。

ヘッド20a, 20bおよび22内でのガス速度を孔18と24での高ガス速度と比較して比較的低くすることによって、上記孔は均等なガス分布を提供する。あるいはまた、孔18と24の代わりにスリットを設けるかあるいはそれら孔をなくし、その結果均等に離間された分岐を有するヘッド20a, 20bおよび24が部分的にあるいは完全にその機能を行なうようにする。

さらに第9図に示されるように、再循環ブロー26は気化コーティング化学物質とキャリアガスをノズルヘッド20aと20bとに導入する。好適な実施例においては、再循環ブロー26と排気ブロー30の両方が動作し、それによってガスの一部が再循環されると共に一部が雰囲気内へ排気される。第9図のシステムにあつては、2つの細長いノズル10aと10bのみが設けられているが、このようなノズルを複数個各側に使用するようにしてもよいと理解される。この場合、外側の各ノズルを互いの方向に向かって適当な角度で傾けることだけが必要である。内側の各ノズルもまた適当な角度をつけることが好ましいが、基板に対して垂直な一つの角度を含む他の角度で設定してもよい。

本発明のコーティングアプリケーションにおいて、気化されたコーティング化学物質28を供給するための典型的な気化器システムの詳細図が第10図に示されている。従って、乾燥圧縮空気DCA源が、手動制御値MCVを有するロタメータRを用いた気化器内へ計量される。もし必要ならば、ポンプあるいは他の手段(図示せず)を用いて適当な量の水をガス流の中へ噴入してもよい。この空気-水の流れは次に適当な高温、例えば約240°Cに維持される循環高温浴内に位置する下向きのスパイラルコイルCを備えた気化器の加湿部に入る。

プロセスチュービングは次に油浴の頂部に戻り、その点で液体コーティング化学物質LCCが別のシリンジポンプによって適当な速度で導入される。同じ循環高温油浴内の第2の下向きコイルC'が、コーティング化学物質を分解することなく気化させるに十分な熱と質量転送を提供する。それから所望の蒸気流が、銅管を通してコーティングアプリケーションのノズルヘッドに島状に分かれる油を介して、例えば再循環流を介して高温油浴から出る。本発明によるガラス上への化学蒸着(CVD)のために好ましいコーティング化学反応物は、熱分解可能な有機金属化合物である。周期表のIb族からVII b族までの金属およびVIII族の金属の有機化合物、例えば、コバルト、イオンおよびクロームのような金属のベータジケトネート、アセチルアセトネートを用いることができる。好適なのは錫の有機金属化合物である。周囲温度で固体形状

で存在する多くの有機金属化合物は気化可能であり、あるいは、気化と化学蒸着（CVD）のための溶液内で使用することができる。

本発明によるいくつかの好適な有機金属は、周囲温度で液体であって、溶剤を使用せずに用いることができる。酸化錫コーティングのために特に好適な化合物は、三塩化モノブチル錫であって、それは液体であり、大気沸点が華氏430度（221°C）、気化熱が14.5キロカロリー、気化エントロピーが29.4クラジウス／モルという特性を有している。

導電性のコーティングを形成するためには、有機化合物を該化合物の一部を構成することができるドーパント先行核と組合せて用いてもよいし、またコーティング組成内該化合物と混合してもよい。特に有用なコーティング化学反応物は、ルッソとリンドナに付与された米国特許第4,601,917号に開示されている液体コーティング組成物である。

第9図においては、平坦ガラス基板のノズル10aと10bに対する相対運動を実現すべきである。この相対運動は、平坦ガラス基板を固定ノズル10aと10bに関して移動させることによって、あるいは、ノズル10aと10bを固定したガラス基板上を移動させることによって遂行できる。先行技術には、基板を支持したり移動させたりする手段が数多くあり、ここではそれを十分に討議する必要はない。

第11図と第12図とを参照すると、第9図のシステムの変更例が示されている。ここでは類似の参照番号が類似の部分を表しており、それらの部分の詳細な説明は簡約のため省略する。具体的にいえば、排気ダクト16でノズル10aおよび10bと流体的に相互接続されたハウジング32が設けられている。再循環は、内部ハウジング32を回転させて「バドルホイール」モードで動作するバドルホイール34aと34bとを設けることによって行なわれ、空気を排気ダクト16からノズル10aおよび10bに再循環させる。バドルホイール34aと34bはそれぞれ各モータ36によって回転駆動される。第12図に示される通り、1つのシステムでカバーできるよりもより長い幅を有するガラス基板をカバーするためにそのようなシステムが複数個互いにリンクされる。

第9図の実施例において、第11図と第12図のバドルホイールシステムはキャリアガス内のコーティング化学物質の供給源38を提供する。この供給源は、各ハウジング32内でブロウホイール34aと34bの間にあってこれらブロウホイールと流体的に結合された供給パイプ40に設けられる。この点で、各供給パイプ40は、コーティングチャンバの長さにわたって均等にコーティング化学物質を分配するために、該パイプの長さにわたって離間された複数個の小孔42を含む。

さらにまた、一連の排気孔44が各ハウジング32を介して排気ポート48と流体連通するよう設けられる。さらにま

た、使用済みガスが装置の両側から漏洩するのを防ぐために、アプリケーションの両側に、すなわち、基板の軸方向に縁部に、第12図で破線で示すように側方排気ヘッダ47を設けることができる。第9図、第11図および第12図のシステムにおいて、ノズル10aと10bから出るコーティング空気的气体速度が実質的に同一であることが重要である。さもなければ、ノズル10aあるいは10b内のより高いガス速度が、反対側のノズルの外部リムの下から漏洩するのを許してしまうからである。これを最小限にするために、各ハウジング32の長さだけ延びる長方形ガイド索子50を、第13図に概略的に示すように、排気ダクト16の中央下側に設けてもよい。流線形状を有するガイド52が第14図に示されているが、これは強めた流れ特性を提供する。

ノズル10a, 10bおよびダクト16のそれぞれの壁への気化したコーティング化学物質の反応を最小限にするために、オイルジャケットあるいは循環ガスの冷却あるいは加熱のための別の手段によって、それらの壁を一定の温度、例えば、摂氏200度に維持することが好ましい。一例として、第11図および第12図のシステムの実際の研究所モデルの図である第15図と第16図とに示すように、オイルジャケット54が上記壁を包囲する関係に設けられ、それはハウジング32の両側にオイル入口58とオイル出口56とを含んでいる。バドルホイール34aと34bとは第15図と第16図では省略されている。好ましくは、より長いシステムにおいては、第9図に示すように遠心ブロウを用いることができるが、より小さいシステムのためには、ノズル10aと10bとの出口のために90mmの幅のスリットを用いたときバドルホイールは均一の速度を提供する。本発明の特徴は、コーティングガスと外部空気との相互混合が実質的にないことであり、従って循環ガスのシステムからの漏洩を防止するのにごく僅かの消費電力しか要求されない。

第17図は、本発明のコーティングアプリケーションシステムの変更例を示す概略図である。この実施例においては、排気はノズルと再循環ラインの外部の点から引出される。第18図は、ガスの移動方向に沿う第17図システムの横断面図である。簡略化のために、第9図の実施例における素子と類似するこの変更例システム内の素子の詳細な説明は省略する。

第18図に示すように、ノズル10aとノズルヘッダ20aはハウジング60a内に固着され、ハウジング60aの上端は駆動ピン62aによってフレーム64aに駆動可能に固着されている。同様な方法で、ノズル10bとノズルヘッダ20bとがハウジング60b内に固着され、ハウジング60bの上端は駆動ピン62bによって駆動可能にフレーム64bに固着されている。

さらにまた、ノズルヘッダ20aと20bとは、それぞれそれらヘッダと流体連通しノズル10aと10bから遠ざかるように延びる延長部66aと66bを有している。供給パイプ68a

と延長部66aに流体連通するように固着されている。次に供給パイプ68aはナット76aを介してねじを切ったロッド70aに枢動可能に固着され、孔72aを通して位置させられ、ロッド74aを介してフレーム64aに取付けられていて、ノズル10aと基板の表面との間の角度の調節を可能にする。同様な方法で、コーティングヘッド20bも調節可能となっている（図示せず）。

ねじつきロッド78aと78bとはナット84aと84bとでフレーム64aと64bとに固着され、装置の主フレーム82のスロット孔80aと80bとを通して延ばされている。ロッド78aと78bとは、各出口とトッププレート17との間のクリアランスDの距離は変化させるよう、孔80a,80b内で互いに独立して高さを調節することができる。さらに、各ノズルとガラス基板12との間のクリアランスCを調節するための手段（図示せず）が存在する。基板への法線とノズルとの間の角度は、第1のゼロ巻込み点に対応するクリアランス値Cにおいて約35度を選択される。

図示のように、再循環ヘッド22、トッププレート17、およびダクト16はハウジング86に担持され、ハウジング86はそれと流体連通する延長部88を有し、この延長88はノズル10aおよび10bと共に垂直方向に運動するように主フレーム82に固着されている。

本発明のこの実施例によれば、外部排気ノズル90aおよび90bが、コーティングノズル10aおよび10bのそれぞれの下に装着され、排気ノズル90aと90bのノズル出口が基板12の上方に同一のクリアランスCを有してコーティングノズル10aと10bのノズル出口の外部に位置決めされている。外部排気ヘッド92aと92bとが、使用済みのコーティング物質を雰囲気へ除去する排気ブロウ（図示せず）に流体的に連結されている。所望ならば、排気物が雰囲気中に入る前にそれを処理するため従来の汚染制御装置（図示せず）を用いてもよい。他方、再循環ヘッド22は再循環ブロウ（図示せず）に流体的に連結され、再循環ガスの一部を排気するのに兼用してもよい。

第19図を参照すると、第17図と第18図のシステムの変更例が示されており、そこでは類似の素子は類似の部分に表し、それら類似の部分の詳細な説明は省略する。第19図に示す通り、第17図のトッププレート17は中空円筒形プレート17'と置換されている。この配置では、ガスは矢印で示したように円筒形チャンバ内を循環する。この再循環の結果として、コーティングガスの速度は、アプリケーションの全長にわたって高速かつ一定に維持される。コーティング噴出流は、トッププレートが存在しない噴出流のように動作するから、ノズル10aと10bの最適角度は、第17図の実施例の場合の30~50度の範囲の最適角度とは違って50~70度の範囲内となる。

第17図、第18図および第19図の実施例において、外部排気ノズル90aと90bとを、再循環パイプ88から排気されるバリアーガスの侵入を許すよう用いてもよい。あるいはまた、図示していないが、コーティングノズル10aと10b

および排気ノズル90aと90bとの間へのバリアーガスの侵入を許してもよい。

本発明の好適な実施例に従って作られた膜は、厚さ160~250nmの膜に対して、室温での熱赤外線放射の特性である従来の10ミクロン波長光での70%よりも大きい赤外線反射率と、80%あるいはそれ以上の可視透過率と、40ホーム/平方より小さい面積抵抗と、 $1250(\Omega\text{cm})^{-1}$ よりも大きい導電率とを有している。これらの膜は、均一な膜を示している反射光内で均一な虹色光沢を帯びていて、実質的に曇りが無い。デポジションは1秒あたり約1000Åあるいはそれ以上の速さで行なわれ、それによって所望の膜厚2000Åが2秒あるいはそれ以下で得られる。

一般的に、デポジション速度を増すために、このデポジション温度は約550~750°C、好適には600~700°Cである。最大噴出速度は、基板と冷却とコーティングノズルの所望の平衡とに対するその影響を考慮して決定される。同様に、システム内での最大コーティング濃度は、使用するコーティング化学物質の蒸気圧と分解温度、およびコーティング化学物質と反応するのに必要な水と酸素のような他の反応物の量によって制限される。

上述したように、本発明におけるコーティングガスと外部雰囲気との相互混合の阻止はいくつかの理由で重要である。もし外部の空気のコーティング領域への侵入が許されると、コーティング領域内のコーティング化学物質の濃度が直接希釈され、反応速度制御条件が覆される。同様に、コーティング化学物質の外部雰囲気への漏洩は、コーティング領域外の基板のところでのコーティング化学物質の極端な低濃度、低速度を引き起こし、その結果拡散速度制御下で極めて曇りがちな膜のデポジションが生じる。

本発明におけるスリットの幅は、目づまり起きないように十分大きくすべきであるが、また所望の高出霧速度を維持するよう十分に小さくすべきである。好適なスリット幅は約5mmである。

本発明のコーティングアプリケーションは平坦ガラス基板の上方あるいは下方から、好ましくは基板を移動させながらその底面あるいは頂面にコーティング膜をコーティングするのに用いることができる。この装置はまた、再加熱ガラスを用いるオフラインコーティングにも用いることができる。

実施例 1

第15図と第16図の平衡コーティングアプリケーションには第18図の外部排気装置が設けられている。このアプリケーションは、ガラスの移動方向に平行な長さが44mmで幅が90mmのコーティング領域を有する。アプリケーションの2つの対向ノズルが基板への法線に対する角度45度で互いに向き合うよう方向づけられている。スリット幅は3.5mmである。外部排気装置は幅4mmのスロットを有していて、コーティング領域に隣接してそのすぐ外側に位置決めされ

る。基板は1.5mm厚のソーダ石炭フロートガラスで、そのフロート側が、650°Cに維持させている加熱テーブル上に据え直されている。コーティング中、加熱テーブルと基板とは3.14cm/secの定速でアプリケータのノズルを通過する。基板とノズルの間のクリアランスは約2mmに維持される。

第10図の気化装置において、蒸溜水が9.7ml/hrの割合で、2.09ℓ/minの標準空気流内に噴入される。この流れは、240°Cに維持されている油浴内に浸されている気化器の第1のコイルに入り、そこで水が気化されて流れが予熱される。それから、上記米国特許第4,601,917号に記載された液体コーティング化学物質化合物が、106ml/hrの割合で、予熱された空気/水の流れの中に噴入され、気化器の第2のコイル内で気化される。この蒸気流はそれからコータの再循環ダクト内に入る。

コータの再循環速度は、各ノズルの出口における噴出速

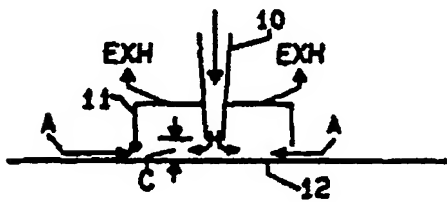
度の測定値が5m/secになるように設定される。外部排気速度は、体積再循環速度の約2/3に設定される。循環ガス流の温度測定値は約180°Cである。

1.4秒間のデポジットの後で、ガラスの表面にドープされた酸化錫膜が形成される。この膜は1320Å/secのデポジション速度に対応して1850Åの厚さを有している。膜の電気抵抗は37Ω/平方であり、それは均一で、透明で、かつ実質的に曇りがない。

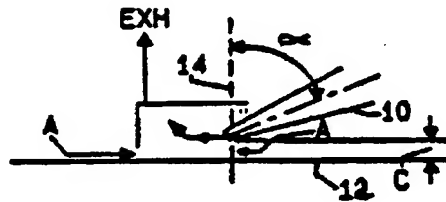
これらの条件を考慮し、かつ、当業界にとって種々の変更、改変が可能であることを理解して、上気実施例は本発明の実用的な実施例を代表している。

デポジションのために好適であると上記した平坦ガラスの他に、本発明の装置ならびに方法で多くの他の基板が被加工物として使用可能であることが、当業界にとって特に明白であろう。

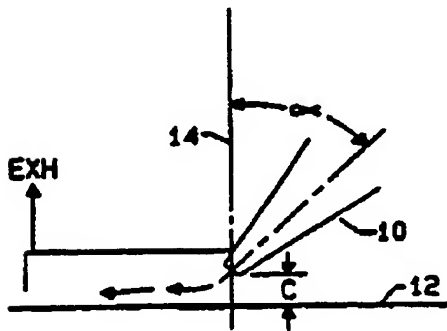
【第1図】



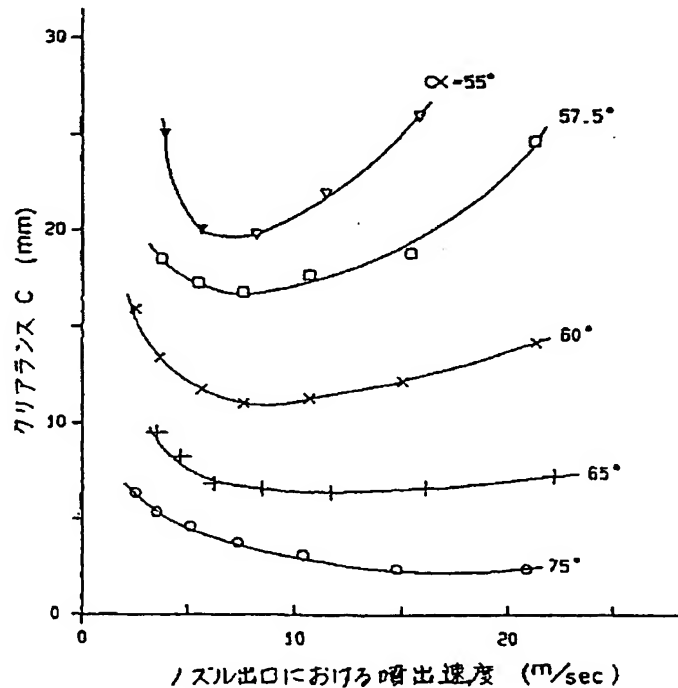
【第2図】



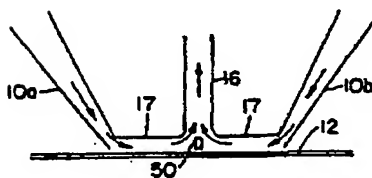
【第3図】



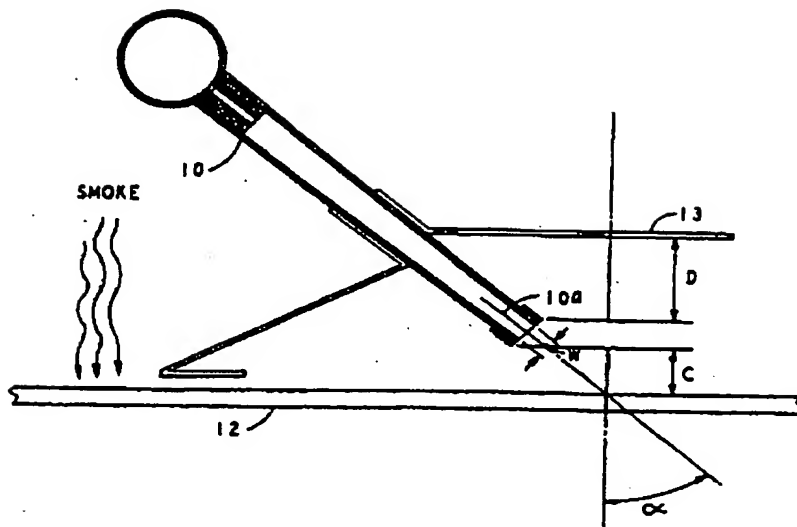
【第4図】



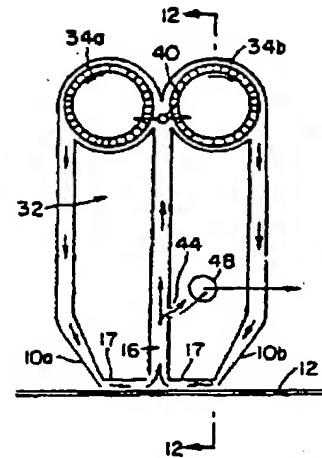
【第13図】



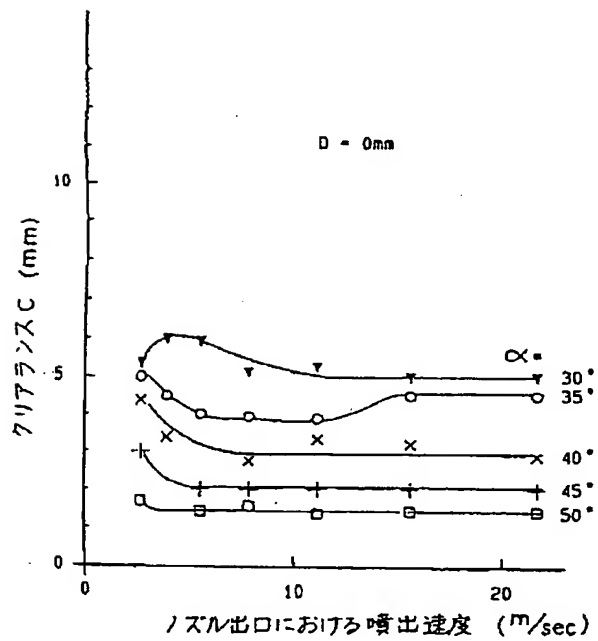
【第5図】



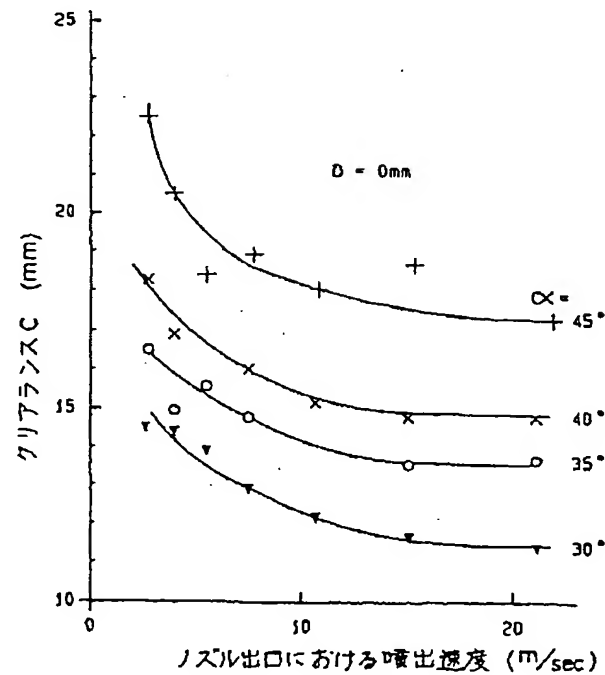
【第11図】



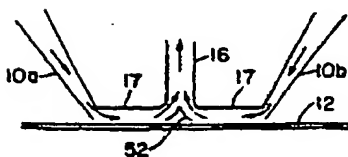
【第6図】



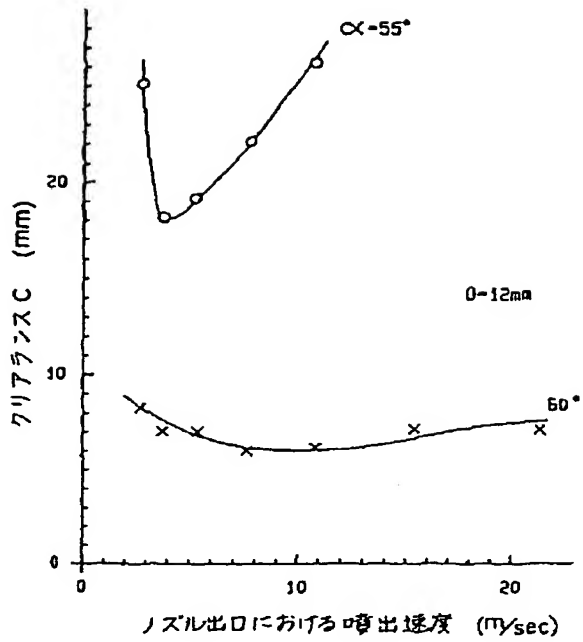
【第7図】



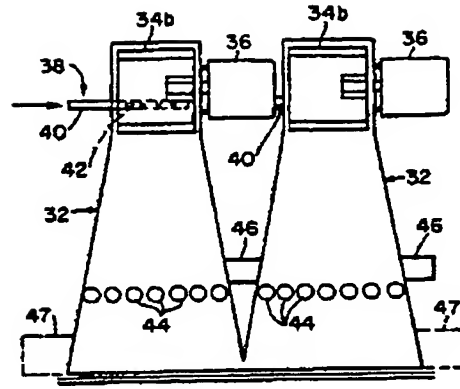
【第14図】



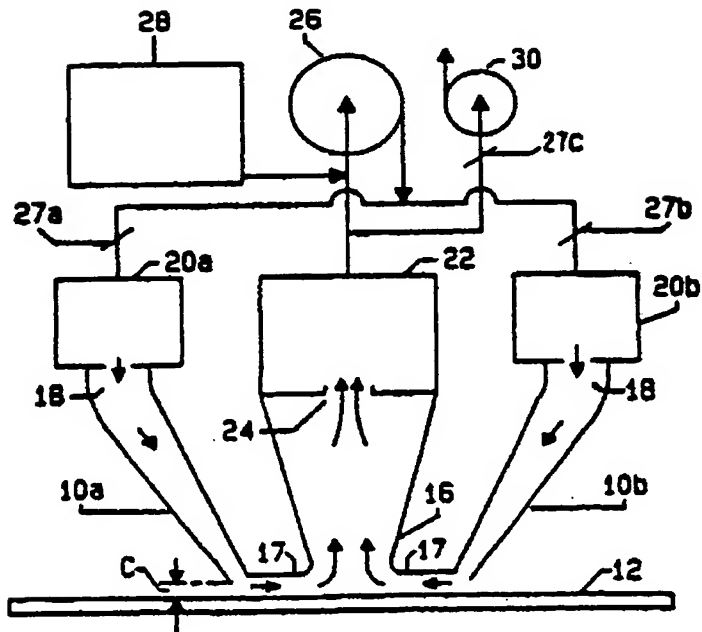
【第8図】



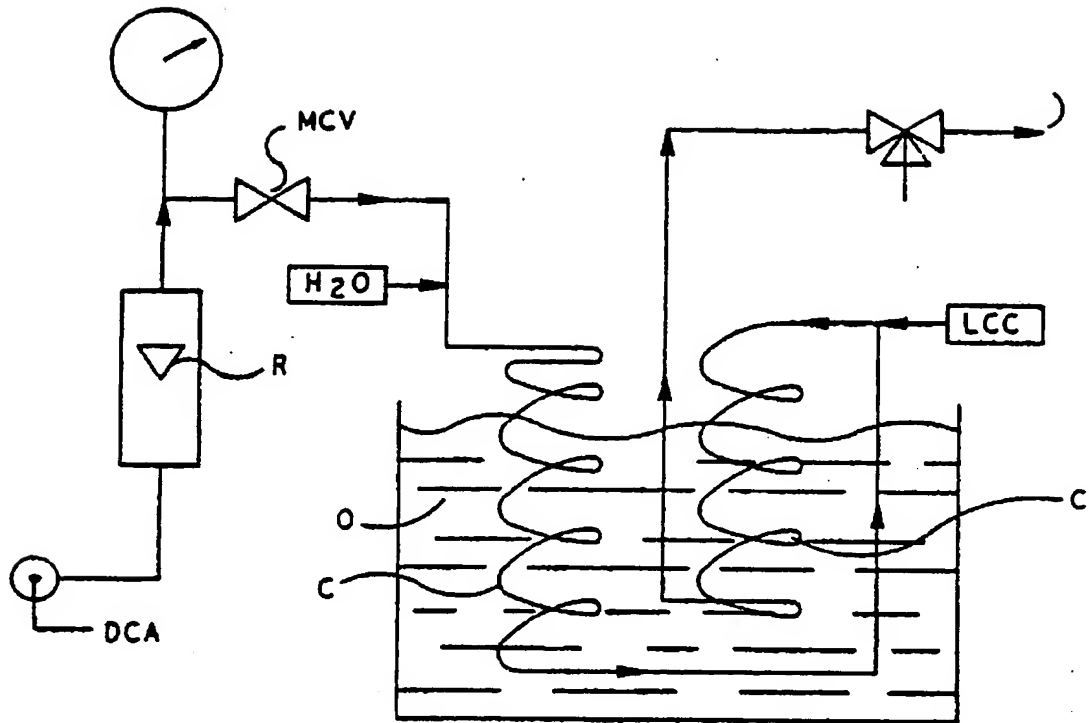
【第12図】



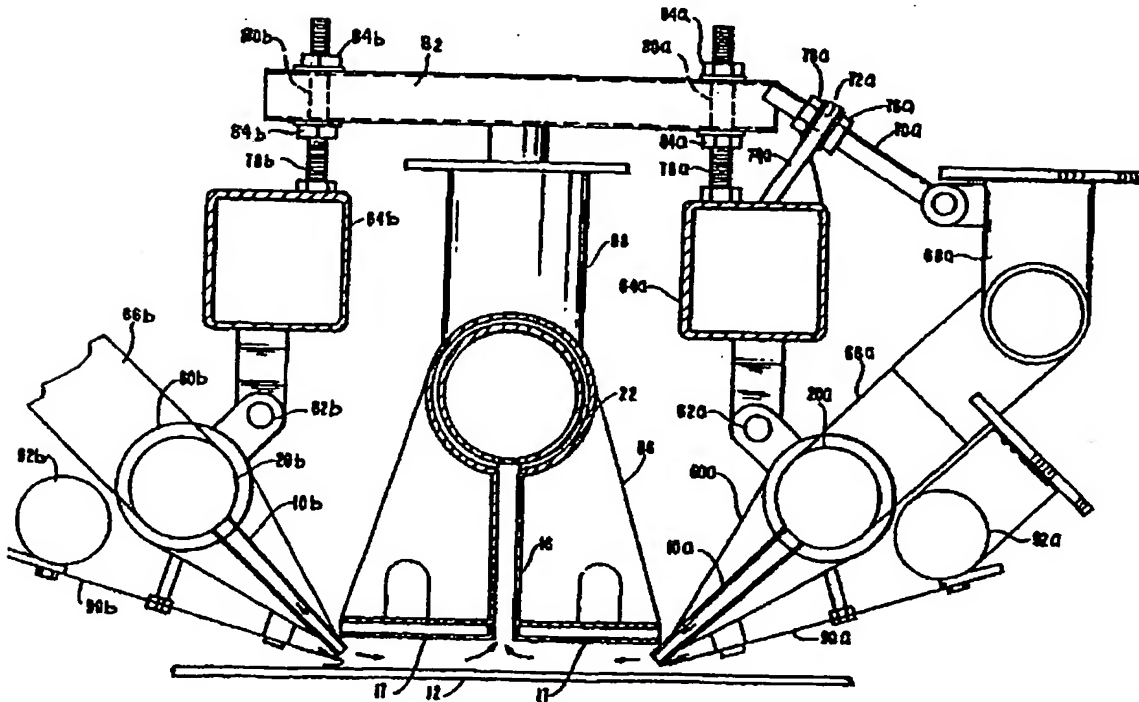
【第9図】



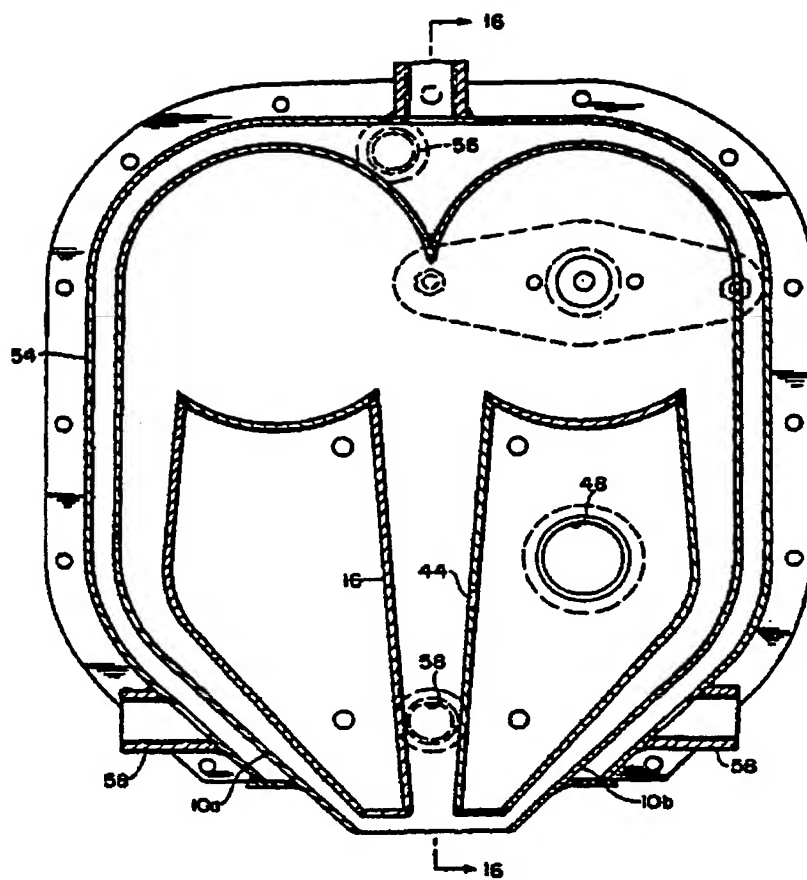
【第10図】



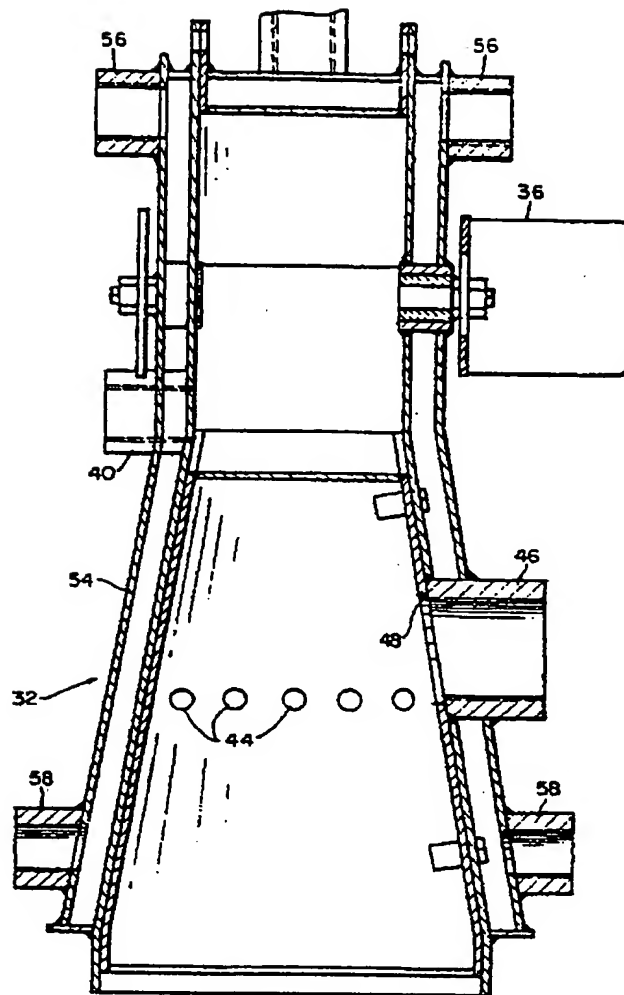
【第18図】



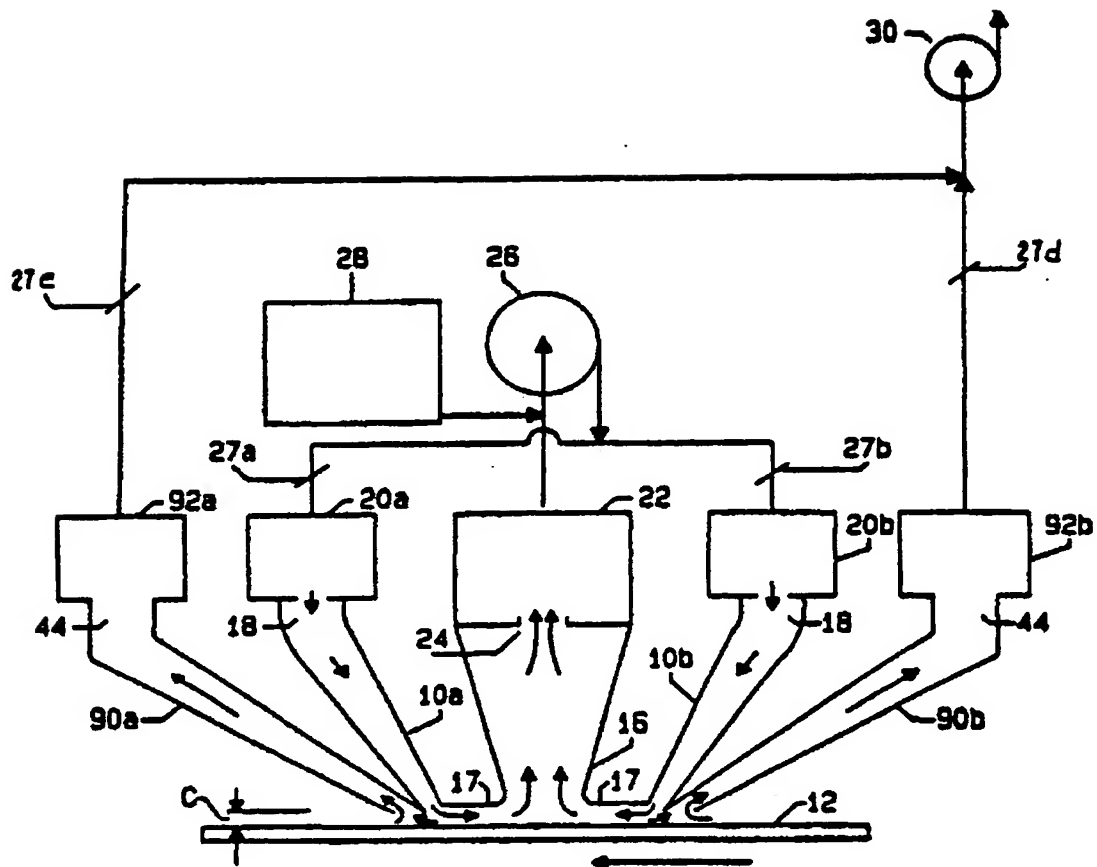
【第15図】



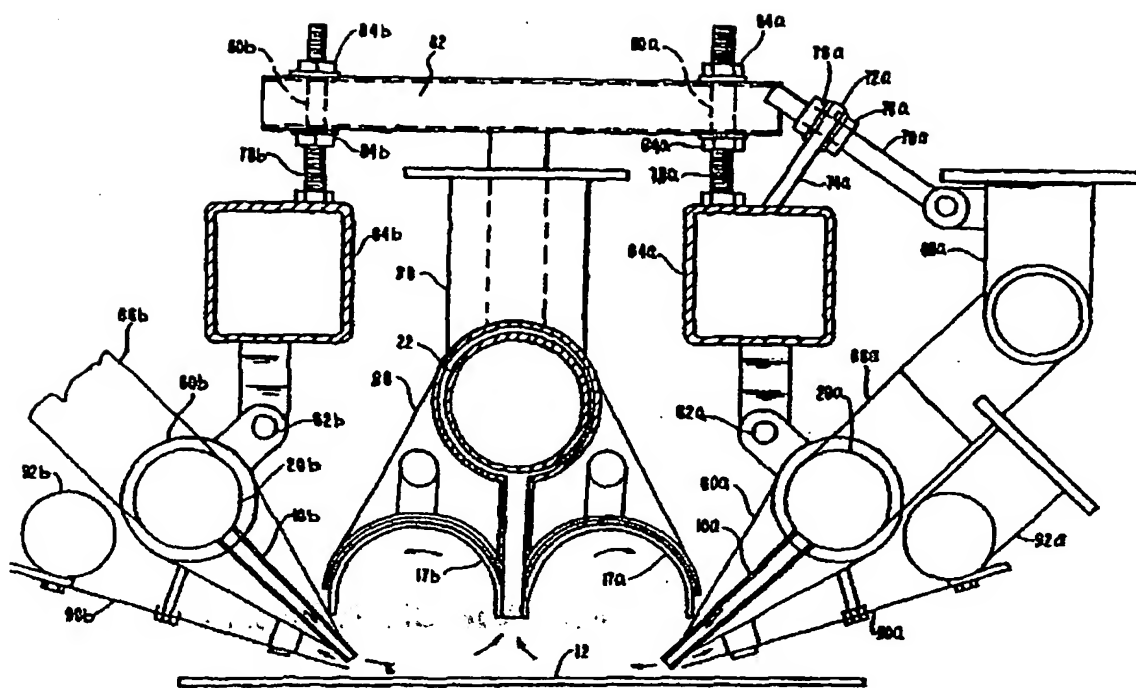
【第16図】



【第17図】



【第19図】



THIS PAGE BLANK (USPTO)